

Über die Säurebeständigkeit der Kupfer-,
Nickel- und Kobaltkomplexe
aus der 0,0'-Dioxy-cyanformazyl- und
0,0'-Dioxy-azoreihe

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

RUDOLF EBRARD
aus Basel

Mikrokopie GmbH., München

1961

1954



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Über die Säurebeständigkeit der Kupfer-, Nickel-
und Kobaltkomplexe aus der o,o' -Dioxy-cyanformazyl- und
o,o' -Dioxy-azoreihe

Verkürzte Fassung der
I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
Rudolf Ebrard
aus Basel

Mikrokopie GmbH., München

1961



Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen
Fakultät auf Antrag der Herren Professoren

Dr. R. Wizinger und Dr. H. Erlemeyer.

Basel, den 7. Dezember 1954

Herrn Rudolf Ebrard wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 7. Dezember 1954 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 7. Dezember 1954 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel

Ueber die Säurebeständigkeit der Kupfer-, Nickel-
und Kobaltkomplexe aus der o,o'-Dioxy-cyanforma-
zyl- und o,o'-Dioxy-azoreihe

kann eingesehen oder entliehen werden:

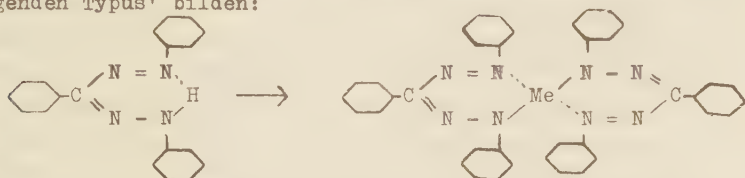
1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel,
2. in der Universitätsbibliothek Basel,
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Meinen lieben Eltern

Es ist mir ein Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. R. Wizinger, unter dessen Anleitung die
vorliegende Arbeit am Institut für Farbenchemie der Univer-
sität Basel ausgeführt wurde, meinen herzlichen Dank aus-
zusprechen für seine tatkräftige Unterstützung und seine
vielen wertvollen Anregungen.

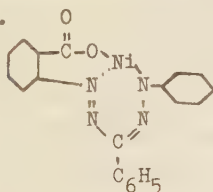
Theoretischer Teil

Hunter und Robert fanden, dass einfache Formazyle, z.B. Formazylbenzol mit Kupfer, Nickel oder Kobalt Komplexe folgenden Typus' bilden:

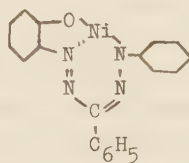


In diesen Komplexen gehört das Metall isolierten Nebenvalenzringsystemen an, die ausser den Metallen kein gemeinsames Atom aufweisen. Diese Komplexe werden durch Säure sehr leicht aufgespalten.

Im gleichen Jahre stellen R.Wizinger und V.Biro fest, dass Formazyle mit einer zur Formazankette o-ständigen Carbonyl- oder Hydroxylgruppe sehr intensiv farbige Metallkomplexe bilden, in welchen das Metall 2 o-kondensierten Ringsystemen angehört, z.B.

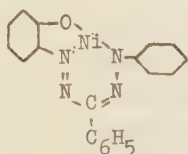


grün

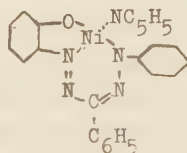


olivegrün

Die Ausfüllung der koordinativen Lücke durch Addition eines Liganden mit überschüssigem Elektronenpaar, wie Wasser, Ammoniak oder Pyridin ist von einem beachtlichen hypsochromen Effekt begleitet, z.B.

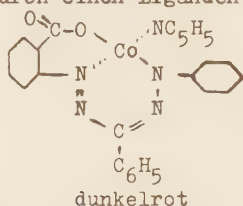


olivegrün



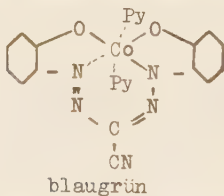
rotviolett

Bei den Kobaltkomplexen ist stets die 4. Koordinationsstelle durch einen Liganden besetzt, z.B.



Diese bicyclischen Komplexe sind gegen Säuren deutlich widerstandsfähiger als die Hunterkomplexe. Die Säurebeständigkeit nimmt zu in der Reihenfolge Nickel $\rightarrow$ Kupfer $\rightarrow$ Kobalt.

Formazyle mit zwei komplexbildenden Gruppen in o- und o'-Stellung zur Formazankette bilden mit Kobalt Komplexe, bei welchem das Metall drei o-kondensierten Ringsystemen angehört. Die Komplexe des zweiwertigen Kobalts sind hier unbeständig. Das Kobalt geht durch Autoxydation in den dreiwertigen Zustand über. Der Formazylikörper besitzt vier koordinationsstellen; die beiden anderen werden je nach Darstellungsart durch Wasser-, Ammoniak oder Pyridinmoleküle ausgefüllt, z.B.

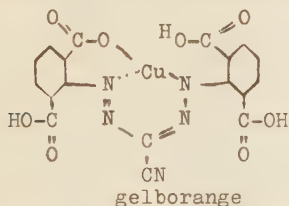


Py = Pyridin

Diese tricyclischen Kobaltkomplexe sind sämtlich gegen siedenden Eisessig und auch gegen 20%ige Schwefelsäure beständig. Der Kupfer- und Nickelkomplex der Formazylo-carbonsäure werden durch 10%ige Essigsäure aufgespalten. Im Gegensatz hierzu sind Kupfer- und Nickelkomplexe der Formazyldicarbonsäure gegen siedenden Eisessig völlig

beständig. Dabei haben diese Komplexe, im Gegensatz zu denjenigen des Kobalts bicyclische Struktur. Die zweite Carboxylgruppe ist an der Komplexbildung nicht beteiligt. Die Komplexe haben nämlich praktisch den gleichen Farbton wie diejenigen der Monocarbonsäuren, (violett bzw. grün). Eine Ausfüllung der Koordinationslücke durch die zweite Carboxylgruppe müsste einen hypsochromen Effekt zur Folge haben, z.B. beim Nickelkomplex von grün nach violett, wie man ihn tatsächlich bei der Addition von Pyridin beobachten kann. Obwohl die zweite Carboxylgruppe sich also an der Komplexbildung nicht beteiligt, hat sie einen bemerkenswerten Einfluss auf die Säurestabilität. Die Komplexe können nämlich in siedendem Eisessig dargestellt werden.

P. Stahel (1) hat auf diesen Befund hin den Einfluss von Carboxylgruppen, die aus sterischen Gründen an der Komplexbildung nicht beteiligt sein können, auf die Säurestabilität untersucht. Er stellte fest, dass das zusätzliche Anbringen von Carboxylgruppen in 3- und 3'-Stellung kaum eine Verstärkung der Säurestabilität mit sich bringt, wohl aber in 6- und 6'-Stellung. So ist der Kupferkomplex des 2,2',6,6',Tetracarboxycyanformazyls

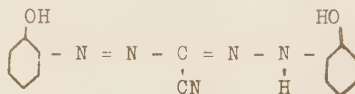


sogar gegen 30%ige Schwefelsäure beständig.

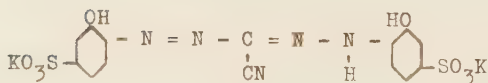
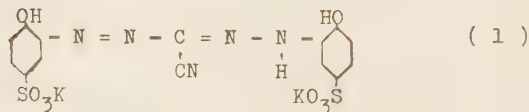
Besonders interessant ist aber die Beobachtung Stahels, dass Sulfogruppen in p-Stellung zur Formazankette bzw. zur komplexbildenden Gruppe eine auffallend starke Säurestabilität hervorrufen, obwohl hier eine Beteiligung an der Komplexbildung völlig ausgeschlossen ist.

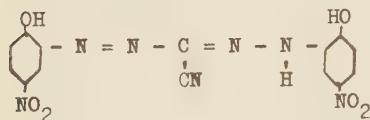
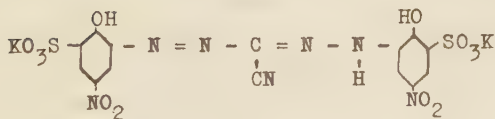
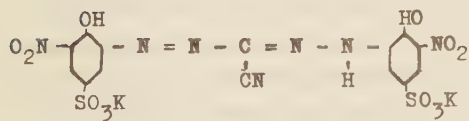
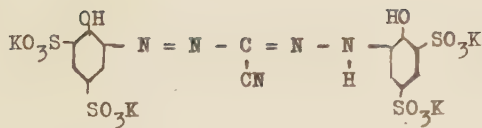
Es steht also ausser Frage, dass Substituenten auch indirekt die Säurestabilität von Komplexen erhöhen können. Der Gedanke liegt nahe, dass diese Beziehung nicht auf die Formazylklasse beschränkt ist, sondern auch für andere Klassen komplexbildender Farbstoffe gilt. So schien eine systematische Untersuchung geboten. Es sind naturgemäss zahlreiche Variationsmöglichkeiten denkbar, sodass eine umfassende Bearbeitung über den Rahmen einer Dissertation hinausgeht.

Ich beschränkte mich daher auf das allerdings wichtige Thema, festzustellen, wie die Säurestabilität der Kupfer-, Nickel- und Kobaltkomplexe durch die Einführung von $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NO}_2$ und $-\text{Cl}$ in den Formazyltypus

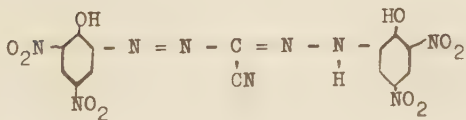
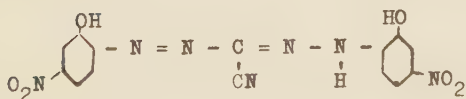


beeinflusst wird. Meine Untersuchung erstreckte sich auf folgende Formazyle:

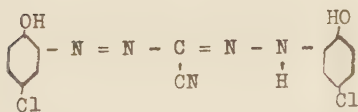




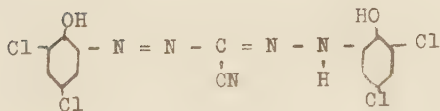
(3)



(3)

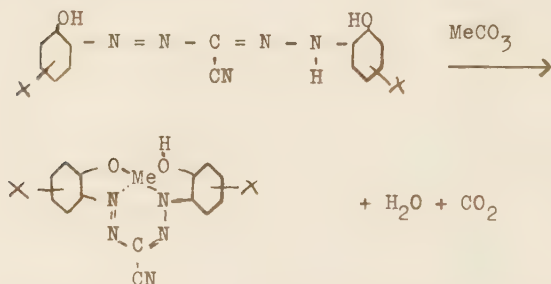


(4)



Die Verbindungen wurden durchwegs durch Kuppeln von zwei Mol des betreffenden, diazotierten o-Aminophenolderivates mit Cyanessigsäure in alkalischem Medium hergestellt. Aus diesen Grundkörpern stellte ich die Kupfer-, Nickel- und Kobaltkomplexe dar, wobei die wasserlöslichen Grundkörper (d.h. diejenigen mit Sulfogruppen) in Wasser gelöst und mit den Carbonaten der Metalle Kupfer, Nickel und Kobalt gekocht wurden. Hierbei reagieren die komplexbildenden Liganden mit dem Metallcarbonat unter Freiwerden von CO_2 , während die SO_3H -Gruppen nicht reagieren. Die wasserunlöslichen Formazyle wurden in Alkohol oder Dioxan gelöst und mit einer wässrigen Lösung der Kupfer-, Nickel- und Kobaltacetate versetzt und erwärmt. Die Komplexbildung erfolgte in allen Fällen ausserordentlich schnell und quantitativ. Sie ist stets von einer auffallenden Farbänderung begleitet.

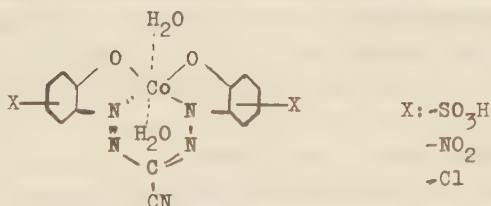
Mit Kupfer- und Nickelcarbonat erfolgt die Komplexbildung nach dem Schema:



X bedeutet $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{Cl}$ und/oder $-\text{NO}_2$.

Ob die Hydroxylgruppe die Rolle eines Neutral-Liganden übernimmt, ist noch nicht abgeklärt. Wahrscheinlich ist dies bei den Kupferkomplexen nicht der Fall, wohl aber bei den blauroten bis braunroten Nickelkomplexen.

Wie bereits oben erwähnt, tritt bei der Komplexbildung mit Kobaltosalz Autoxydation zur Kobaltstufe ein. Die Komplexe haben tricyclische Struktur; das dreiwertige Kobalt betätigt, wie immer, die Koordinationszahl sechs. Bei der Darstellung der Komplexe in Wasser werden zwei Mol Wasser addiert.



Die Absorptionsspektren der Grundkörper und der Komplexe weisen erhebliche Unterschiede auf, ein Umstand, der für die vorliegende Untersuchung sehr nützlich ist. Die hier untersuchten, freien Formazyle besitzen ein Maximum in der Gegend zwischen etwa 470 und 500 mμ. Bei den Komplexen aber ist das Maximum beachtlich nach längeren Wellen verschoben. Deshalb lässt sich die Säureempfindlichkeit der Komplexe relativ einfach mit einem sog. "Lumetron-Colorimeter" bestimmen: Man wählt einen Bereich der Absorptionskurve des Komplexes aus, wo die Absorption möglichst stark ist, wo aber der Grundkörper gar nicht oder möglichst wenig absorbiert. Diesen Wellenbereich filtrierte man heraus und nimmt die Messung hier vor.

Ich verfuhr folgendermassen; Ich löst einerseits eine bestimmte Menge Grundkörper in Wasser bzw. Alkohol oder Dioxan. Bei Formazylen mit stärker sauren Hydroxylgruppen wurde noch vorsichtig Säure zugesetzt, um die Ionisation, welche eine Farbvertiefung hervorrufen kann, zurückzudrängen. Andererseits löste ich äquimolekulare Mengen der Komplexe

in Lösungsmitteln mit folgendem Säuregehalt: 1. ohne Säure, 2. 40%ige Essigsäure, 3. 4%ige Schwefelsäure, 4. 10%ige Schwefelsäure, 5. 20%ige Schwefelsäure.

Eine solche Messmethode darf und will nicht als exakte quantitative Bestimmung der Komplexstabilität gewertet werden; sie gestattet aber doch, Substituenten mit Sicherheit nach ihrem Einfluss auf die Säurebeständigkeit einer Reihe anzuordnen.

Die freien Formazyle wurden in schwach saurer Lösung ausgemessen, um eine etwaige Ionisation der phenolischen Hydroxylgruppen und die damit verbundene Farbänderung auszuschalten. In der unverkürzten Fassung meiner Dissertation wird das Verhalten der einzelnen Komplexe in verschiedenen stark sauren Lösungen näher beschrieben. An dieser Stelle möge es genügen, die Hauptergebnisse zusammenzufassen:

a) Bei den Formazyلفarbstoffkomplexen nimmt ganz allgemein die Säurebeständigkeit zu in der Reihenfolge:

Nickel $\longrightarrow$ Kupfer $\longrightarrow$ Kobalt.

b) Die Kobaltkomplexe sind gegen 20%ige Schwefelsäure praktisch vollständig resistent.

c) Die Substituenten Cl, SO_3H und NO_2 verstärken sämtlich die Säurestabilität der Komplexe. Weitaus am stärksten wirksam ist die Nitrogruppe; Chlor- und Sulfo-
gruppen haben nahezu den gleich Einfluss.

d) Ein Substituent in p-Stellung zur Formazangruppe hat einen stärkeren säurestabilisierenden Einfluss als in p-Stellung zur phenolischen Hydroxylgruppe. Besonders stark kommt diese Beziehung bei der Nitrogruppe zum Ausdruck.

Es erschien uns interessant, festzustellen, ob bei den Komplexen von o,o'-Dioxyazofarbstoffen die gleichen Regeln gelten wie bei den Formazylen. Zu diesem Zwecke wurden in üblicher Weise folgende Azofarbstoffe dargestellt und in ihre Kupfer-, Nickel- und Kobaltkomplexe übergeführt:

2-Aminophenol	→ 2-Naphthol
do	→ 2-Naphthol-6-sulfonsäure
do	→ 2-Naphthol-4,6-disulfonsäure
do	→ 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure
2-Aminophenol-4-sulfonsäure	→ 2-Naphthol
do	→ 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure
2-Aminophenol-5-sulfonsäure	→ 2-Naphthol
do	→ 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure
2-Aminophenol-4,6-disulfonsäure	→ 2-Naphthol
do	→ 2-Naphthol-3,6-disulfon- säure
6-Nitro-2-aminophenol-4-sulfonsäure	→ 2-Naphthol
do	→ 2-Naphthol-3,6-di- sulfonsäure
4-Nitro-2-aminophenol-6-sulfonsäure	→ 2-Naphthol-3,6-di- sulfonsäure
4-Nitro-2-aminophenol	→ 2-Naphthol
do	→ 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure
5-Nitro-2-aminophenol	→ 2-Naphthol
do	→ 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure
4,6-Dinitro-2-aminophenol	→ 2-Naphthol
do	→ 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure
4-Chlor-2-aminophenol	→ 2-Naphthol
4,6-Dichlor-2-aminophenol	→ 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure

Auch hier sind die Komplexe tieferfarbig als die Grundkörper. Leider ist jedoch der Unterschied oft so gering, dass die colorimetrische Messung der Säurebeständigkeit (die auf die gleiche Art vorgenommen wird wie bei den Formazykomplexen) nicht immer möglich ist. Immerhin konnten folgende Regeln beobachtet werden:

a) Auch bei der o,o'-Dioxyazo-Reihe gilt hinsichtlich der Säurebeständigkeit die gleiche Reihenfolge wie bei den Formazylen: Nickel $\longrightarrow$ Kupfer $\longrightarrow$ Kobalt. Auch hier sind die Kobaltkomplexe gegen 20%ige Schwefelsäure beständig.

b) Im Gegensatz zur Formazyldreihe wirkt in der Dioxyazoreihe bei den Kupfer- und Nickelkomplexen die Nitrogruppe weniger säurestabilisierend als die Chlor- und Sulfo-
gruppe. Besonders deutlich ist der Effekt beim Azokörper aus 4,6-Dinitro-2-aminophenol und 2-Naphthol.

c) Die Komplexe der Farbstoffe aus R-Salz sind etwas säurebeständiger als die der analogen 2-Naphtholreihe.

In einer sehr bemerkenswerten Arbeit hat W. Widmer (5) die Säurestabilität der Chromkomplexe von Azofarbstoffen aus diazotierten o-Aminophenolen und 2-Naphthylamin untersucht und dabei die gleiche Reihenfolge der Zunahme der säurestabilisierenden Wirkung festgestellt wie wir bei unseren Formazylnkomplexen. Bei den Chromkomplexen der genannten o-Oxy-o'-aminoazokörper ist wie bei unseren Formazylen das Metall an ein Sauerstoff- und zwei Stickstoffatome gebunden, während bei den Komplexen der o,o'-Dioxyazokörper das Metall mit zwei Sauerstoffatomen und nur einem Stickstoffatom verknüpft ist. Sehr wahrscheinlich beruht der verschiedenartige Einfluss der Substituenten auf diesem Umstand. Auf jeden Fall ist hiermit eine neuartige, interessante Problemstellung aufgewiesen, deren systematische Bearbeitung reizvoll sein dürfte.

Experimenteller Teil

I. Formazyle

1. Sulfonsäuregruppenhaltige Formazyle

a) Grundkörper

Eine wässrige salzsaure Lösung oder Dispersion von 1 Mol sulfonsäurehaltigem 2-Aminophenol wird mit einer wässrigen sauren Lösung von 1 Mol Kaliumnitrit diazotiert. Dann wird die Lösung oder Dispersion des erhaltenen Diazoniumchlorides einer mit Kaliumhydroxyd stark alkalisch gemachten wässrigen Lösung von $\frac{1}{2}$ Mol Cyanessigsäure zugegeben, wobei Farbumschlag nach violett-blau bis blau und in manchen Fällen ein Niederschlag auftritt. Nach Ansäuern mit Essigsäure schlägt die Farbe nach rot um. Hierbei fällt die Formazylsulfonsäure als Kaliumsalz in manchen Fällen von alleine, in anderen Fällen nach Anssalzen mit einer gesättigten Kaliumchlorid-Lösung, und manchmal auch erst nach Eindampfen der Lösung aus. Das formazylsulfonsaure Kaliumsalz wird abfiltriert und aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert. Es stellt ein dunkelrotes Pulver mit mehr oder weniger starkem Metallglanz dar. In Wasser ist es mit roter bis violetter Farbe löslich. In organischen Lösungsmitteln löst es sich nicht.

b) Kupfer-, Nickel und Kobaltkomplexe

Eine wässrige Lösung des formazylsauren Kaliumsalzes wird mit grossem molarem Ueberschuss an Kupfer-, Nickel- oder Kobaltcarbonat längere Zeit gekocht. Dabei schlägt die rote bis violetterte Farbe der Grundkörperlösung nach der Farbe der Komplexlösung um. Die Lösung des Kupferkomplexes ist in der Regel violettblau bis blaugrün, die des Nickels carmin bis violett, die des Kobalts violett. Die Komplexlösung wird eingeeengt und der Komplex durch mehrmaliges Umfällen aus Wasser und Alkohol oder durch Umkristallisieren gereinigt.

Nach dieser Methode wurden folgende sulfonsäurehaltigen Formazyle und ihre Komplexe dargestellt:

Formazyle	$\lambda_{\max}$ $m\mu$	Gehalt an C H N oberer Wert: berechnet, unterer Wert: gefunden			Komplexe	$\lambda_{\max}$ $m\mu$	Gehalt an Metall %
		%	%	%			
2,2'-Dioxy- cyanformazyl- 4,4'-disulfon- säure $C_{14}H_9O_8N_5S_2K_2$ 480		32,49 32,65	1,75 2,00	13,53 13,46	Kupfer	570	10,97 10,66
					Nickel	520	9,61 9,33
					Kobalt	605	9,66 9,80
2,2'-Dioxy- cyanformazyl- 3,3',5,5'- tetrasulfon- säure $C_{14}H_7O_{14}N_5S_4Br_2$ 465 · 2 H_2O		18,50 18,34	1,22 1,50	7,71 7,90	Kupfer	580	7,55 7,23
					Nickel	520	6,79 6,44
					Kobalt	620	6,82 6,58
2,2'-Dioxy- 3,3'-dinitro- cyanformazyl- 5,5'-disulfon- säure $C_{14}H_7O_{12}N_7S_2K_2$ · 2 HOH 470		26,10 25,80	1,72 1,63	15,24 15,18	Kupfer	600	9,02 8,88
					Nickel	520	8,38 8,02
					Kobalt	619	8,21 8,01
2,2'-Dioxy- 5,5'-dinitro- cyanformazyl- 3,3'-disulfon- säure $C_{14}H_7O_{12}N_7S_2K_2$ · 1 HOH 460		26,86 27,05	1,45 1,93	15,67 15,60	Kupfer	565	9,25 9,02
					Nickel	510	8,38 8,29
					Kobalt	620	8,21 8,30

2. Sulfonsäuregruppenfreie Formazyle

a) Grundkörper

Eine wässrige Dispersion von 1 Mol sulfonsäurefreiem 2-Aminophenol wird mit einer wässrigen salzsauren Lösung von 1 Mol Kaliumnitrit diazotiert, wobei die Diazoniumverbindung teilweise ausfällt. Dann wird die Dispersion des erhaltenen

Diazoniumchlorides einer mit Kaliumhydroxyd stark alkalisch gemachten wässrigen Lösung von Cyanessigsäure zugegeben. Das Kupplungsgemisch nimmt sofort violettrote bis blaue Farbe an, und es fällt bald ein Niederschlag aus. Nach 24 Stunden wird abfiltriert, in dest. Wasser aufgelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt. Der für die Analyse bestimmte Teil wird mehrmals aus Eisessig-Wasser -oder Alkohol-Wassergemisch umkristallisiert. Das Formazyl stellt ein mikrokristallines Pulver dar, das in Wasser unlöslich ist. In polaren organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Aceton oder Toluol ist es mehr oder weniger löslich mit organgeroter bis violettroter Farbe.

b) Kupfer-, Nickel- und Kobaltkomplexe

Eine alkoholische Lösung des Formazyls wird mit grossem Ueberschuss an Kupfer-, Nickel- oder Kobaltacetat längere Zeit gekocht. Dabei schlägt die Farbe der Grundkörperlösung nach der Farbe der Komplexlösung um. Die Lösung des Kupferkomplexes ist in der Regel violettblau bis blaugrün, die des Nickels carmin bis violett, die des Kobalts violett. Es fällt der Komplex als Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und mehrmals aus Alkohol umkristallisiert.

Nach dieser Methode wurden folgende sulfonsäurehaltigen Formazyle und ihre Komplexe dargestellt:

Formazyle	$\lambda_{\max}$ <i>mμ</i>	F C ^o	Gehalt an C H N oberer Wert: berechnet, unterer Wert: gefunden	Komplexe	$\lambda_{\max}$ <i>mμ</i>	F C ^o	Gehalt an Metall
2'-Dioxy- 4'-dinitro- anformazyl $4H_9O_6N_7$	223			Kupfer	651	241	14,69 14,39
	660*		45,27 2,44 45,48 2,51	Nickel	565	>320	13,18 12,99
				Kobalt	680	>320	12,72 12,99
2'-Dioxy- 3',5,5'-tetra- lorcyanforma- l $4H_7O_2N_5Cl_4$	480			Kupfer	640	>320	12,94 12,69
	224		40.10 1,68 16,71 40.09 1,76 16,79	Nickel	540	>320	11,64 11,38
				Kobalt	500	>320	11,28 10,96

*/im neutralen Medium. Im schwach saurem Gebiet liegt $\lambda_{\max}$ bei 50 mμ

II. Dioxyazofarbstoffe

1. Sulfonsäuregruppen haltige Dioxyazofarbstoffe

a) Grundkörper

Eine wässrige salzsaure Lösung oder Dispersion von 1 Mol sulfonsäurehaltigem 2-Aminophenol wird mit einer wässrigen salzsauren Lösung von 1 Mol Natriumnitrit diazotiert. Dann wird die Lösung oder die Dispersion des erhaltenen Diazoniumchlorides einer ammoniakalisch bis sodaalkalischen wässrigen Lösung von 1 Mol 2-Naphthol zugegeben, wobei Farbumschlag nach carmin bis violett auftritt. Nach Ansäuern mit Essigsäure schlägt die Farbe nach rot um. Hierbei fällt das Natriumsalz der Farbstoffsäure in manchen Fällen von alleine, in anderen Fällen nach Aussalzen mit einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung, und manchmal auch erst nach Eindampfen der Lösung aus. Das Farbstoffsalz wird abfiltriert und aus Wasser oder verdünnter Essigsäure umkristallisiert. Es stellt ein dunkelrotes Pulver mit mehr oder weniger starkem Metallglanz dar. In Wasser ist es mit ziegelroter bis violett-roter Farbe löslich. In organischen Lösungsmitteln löst es sich nicht.

b) Kupfer-, Nickel und Kobaltkomplexe

Eine wässrige Lösung des nach obigem Abschnitt erhaltenen Azofarbstoffes wird mit einem grossen molaren Ueberschuss an Kupfer-, Nickel- oder Kobaltacetat längere Zeit gekocht. Dabei bilden sich, in vielen Fällen unter Farbumschlag von ziegelrot bis carmin nach carmin bis violett, die entsprechenden Metallkomplexe. Diese fallen, je nach Wasserlöslichkeit, von alleine oder nach Einengen der Lösung aus. Sie lassen sich in der Regel aus Wasser umkristallisieren.

Nach dieser Methode wurden folgende sulfonsäurehaltigen Azofarbstoffe und ihre Komplexe dargestellt:

Abkürzungen: AP= 2-Aminophenol 2-N= 2-Naphthol
RS= R-Salz S = Schäffersalz
G = G-Salz

Diazo- komponente	Kuppl. komp.	$\lambda_{\max}$ mμ	Gehalt an C H N	Komplexe	$\lambda_{\max}$ mμ	Gehalt an Metall
2-Amino- phenol	2-N			Kupfer	520	19,51 19,70
C ₁₆ H ₁₂ O ₂ N ₂		505		Nickel	510	17,31 17,00
				Kobalt	560	17,30 17,00

Diazo- komponente	Kuppl. komp.	$\lambda_{\max}$ mμ	Gehalt an			Komplexe	$\lambda_{\max}$ mμ	Gehalt an Metall
AP	S					Kupfer	520	
$C_{16}H_{11}O_5SNa$		505				Nickel	510	
						Kobalt	510	
AP	G	500				Kupfer	500	
						Nickel	500	
						Kobalt	500	
AP	R	520				Kupfer	515	
						Nickel	515	
						Kobalt	515	
AP-4-sulfon- säure 2-N						Kupfer	505	18,50
$C_{16}H_{11}O_5N_2SNa \cdot 2H_2O$		480	47,76	3,25	6,96			18,30
			47,55	3,50	6,80	Nickel	505	17,60
								17,20
AP-5-sulfon- säure						Kupfer	520	19,30
$C_{16}H_{11}O_5N_2SNa \cdot 3H_2O$		523	45,65	4,08	6,66			19,00
			45,54	3,78	6,52	Nickel	520	17,60
								17,40
						Kobalt	560	11,90
								12,10
do	R	520				Kupfer	520	
						Nickel	520	
						Kobalt	520	
AP-3,6-di- 2-N sulfonsäure		530				Kupfer	540	
						Nickel	540	
						Kobalt	550	
do	R	530				Kupfer	540	
						Nickel	540	
						Kobalt	550	
AP-6-nitro- 2-N 4-sulfons.						Kupfer	~540	
$C_{16}H_{10}O_7N_3SNa \cdot H_2O$		520	44,76	2,82	9,79			
			45,05	2,85	10,11	Nickel	540	
						Kobalt	540	
do	R	520				Kupfer	~540	
						Nickel	540	
						Kobalt	540	
AP-4-nitro- 6-sulfons. 2-N						Kupfer	~540	
$C_{16}H_{10}O_7N_3SNa \cdot H_2O$		490	44,76	2,82				
			44,73	2,66		Nickel	540	
						Kobalt	550	

Diazo- komponente	Kuppl. komp.	$\lambda_{\max}$ m μ	Gehalt an			Komplexe	$\lambda_{\max}$ m μ	Gehalt an Metall
			C	H	N			
AT-4-nitro- 6-sulfons. R		490				Kupfer	540	
						Nickel	540	
						Kobalt	540	
2-Amino-4- nitrophenol R		500				Kupfer	542	
						Nickel	542	
						Kobalt	-	
2-Amino-5- nitrophenol R		520				Kupfer	540	
						Nickel	540	
						Kobalt	540	
2-Amino- 4,6-dinitro phenol R		495				Kupfer	545	
						Nickel	562	
						Kobalt	560	
2-Amino-4- chlorphenol R		500				Kupfer	-	
						Nickel	-	
						Kobalt	-	
2-Amino- 4,6-dichlor phenol R		500				Kupfer	-	
						Nickel	-	
						Kobalt	-	

2. Sulfonsäuregruppenfreie Dioxyazofarbstoffe

a) Grundkörper

Eine wässrige Dispersion von 1 Mol sulfonsäurefreiem 2-Amino-phenol wird in üblicher Weise diazotiert, wobei die Diazonium-**verbindung** teilweise ausfällt. Dann wird die Dispersion des erhaltenen Diazoniumchlorides einer sodaalkalischen wässrigen Lösung von 2-Naphthol zugegeben, wobei sich sofort der Farbstoff bildet. Nach dem Ansäuern erhält man einen roten Niederschlag. Dieser löst sich in polaren organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Aceton oder Toluol mehr oder weniger gut mit orangeroter bis violetterer Farbe auf.

b) Kupfer-, Nickel- und Kobaltkomplexe

Eine alkoholische Lösung des Formazyls wird mit grossem Ueberschuss an Kupfer-, Nickel- oder Kobaltacetat längere Zeit gekocht. Es fällt der Komplex als Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und mehrmals aus organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol umkristallisiert.

Nach dieser Methode wurden folgende sulfonsäurefreien Azofarbstoffe und ihre Komplexe dargestellt:

Diazokomp.	Kuppl. komp.	$\lambda_{\max}$ $m\mu$	F _O	Gehalt an C H N			Komplexe	$\lambda_{\max}$ $m\mu$	F _O	Gehalt an Metall
2-Amino-4-nitrophenol $C_{16}H_{11}O_4N_3$	2-N	500	265	62,13 62,20	3,59 3,62	13,59 13,46	Kupfer	542	>320	14,13 13,90 (Pyridinadukt)
							Nickel	542	>320	13,19 12,87 (Py-ad)
							Kobalt	560	>320	
2-Amino-5-nitrophenol $C_{16}H_{11}O_4N_3$	2-N	520	259	62,13 62,21	3,59 3,73	13,59 13,52	Kupfer	~540	>320	14,13 13,88 (Pyridinadukt)
							Nickel	540	>320	13,19 13,00 (Py-ad)
							Kobalt	540	>320	
2-Amino-4,6-dinitrophenol $C_{16}H_{10}O_6N_4$	2-N	495		54,22 54,23	2,84 2,90		Kupfer	545	>320	
							Nickel	562	>320	
							Kobalt	560	>320	
2-Amino-4-chlorphenol $C_{16}H_{11}O_2N_2Cl$	2-N	500	248,5	64,33 64,39	3,71 3,67	9,38 9,59	Kupfer	-	>320	
							Nickel	-	>320	
							Kobalt	570	>320	
2-Amino-4,6-dichlorphenol $C_{16}H_{10}O_2N_2Cl_2$	2-N	500	263	57,65 57,64	3,03 3,00		Kupfer	540	>320	
							Nickel	540	>320	
							Kobalt	580	>320	

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- 1) P. Stahel, Dissertation, Basel, (1951)
- 2) V. Biro, Dissertation Zürich, (1945)
- 3) A. Brulard, Dissertation, Basel, (1951)
- 4) H. Herzog, Dissertation, Basel, (1953)
- 5) W. Widmer, Chimia 5, 77, (1951)

Lebenslauf

Am 13.12.25 wurde ich in Hamburg als Auslandsschweizer geboren. Mein Vater dozierte damals als Universitätsprofessor an der dortigen Hochschule Römisches Recht. 1934 zog unsere Familie nach Konstanz a.B.; mein Vater unterrichtete seit dieser Zeit an der Universität Zürich. In Konstanz ging ich vier Jahre in die Primar- und anschliessend drei Jahre in die Oberrealschule. Kurz vor Kriegsausbruch, im Juni 1939, zog unsere Familie nach Luzern (später nach Meggen bei Luzern). Dort absolvierte ich an der Kantonsschule Luzern das Gymnasium und Lyzeum. 1946 bestand ich die Maturitätsprüfung. Nach Beendigung der Rekrutenschule, im Dezember 1946, immatrikulierte ich mich an der Universität Basel, wo ich bis jetzt Chemie studierte. Meine Nebenfächer sind: Physikalische Chemie, Physik und Mineralogie. Ich belegte Vorlesungen und Praktika bei den Herren Professoren: R.Wizinger, H.Erlenmeyer, P.Huber, E.Miescher, M.Geiger-Huber, H.Kuhn, H.Mohler, T.Reichstein, E.Schlittler, W.Kuhn, C.Grob, M.Brenner, M.Reinhard, H.Zollinger.

